

METAL DEPOSITION ACCELERATION COMPOUND IN PLATING LIQUID AND PLATING LIQUID CONTAINING THE SAME

Publication number: JP2002180259

Publication date: 2002-06-26

Inventor: HAYAKAWA HIROSHI; KANDA TAKASHI

Applicant: SHIPLEY CO LLC

Classification:

- International: **C23C18/31; H05K3/24; C23C18/31; H05K3/24; (IPC1-7): C23C18/31; H05K3/24**

- European:

Application number: JP20000377169 20001212

Priority number(s): JP20000377169 20001212

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002180259

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal deposition acceleration compound in plating liquid, a plating liquid containing this compound and a substitution plating method using this plating liquid.

SOLUTION: The metal deposition acceleration compound in plating liquid which is a water-soluble saccharide having ≥ 1 cation-formable groups is disclosed and this compound is added to a plating liquid, thereby, a metal deposition rate in plating treatment is improved. As a result, in the case the plating treatment of substrates, such as printed circuit boards, which is heretofore liable to form nonuniform films, the formation of the uniform films is made possible.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Abridged Translation of JP-2002/180259

(Jpn. Patent Laid-open 2002-180259)

Laid-open date: Jun. 26, 2002

Application Number: 2002-377169 (filing date: Dec. 12, 2000)

Applicant: SHIPLEY CO LLC (USA)

1. Title of Invention

Metal deposition acceleration compound in plating liquid and plating liquid containing the same

2. Claim 15

The plating solution according to claim 14, wherein the inhibitor is selected from the group comprising amino acid not having the fourth grade ammonium, water-soluble benzotriazole dielectric, ... , 2, 2'-bipyridine, benzothiazolyl thioacetate, sodium cyanide and thiocyanic acid sodium.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-180259

(P2002-180259A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	Z 4 K 0 2 2
H 0 5 K 3/24		H 0 5 K 3/24	A 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-377169(P2000-377169)

(22)出願日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(71)出願人 596156668
シップレーカンパニー エル エル シー
Shipley Company, L.
L. C.
アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州
マルボロ フォレスト・ストリート455
(72)発明者 早川 普
新潟県新潟市天神1-19-5
(72)発明者 神田 隆
新潟県新潟市寺尾台3-15-17
(74)代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 めっき液における金属析出促進化合物および該化合物を含むめっき液

(57)【要約】

【課題】 めっき液における金属析出促進化合物、該化合物を含むめっき液、該めっき液を用いた置換めっき方法を提供する。

【解決手段】 1以上のカチオン形成性基を有する水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物が開示され、該化合物をめっき液に添加することにより、めっき処理において金属析出速度を向上させ、これにより、従来不均一な被膜形成となりがちであった、プリント回路ボードなどの基体をめっき処理する場合に、均一な被膜形成を可能にする。

ベラー処理がある。はんだレベラー処理は、最も一般的なプリント回路ボードの表面処理方法であり、プリント回路ボード上のはんだ付けランド以外の部分にソルダレジストをコーティングした後、プリント回路ボードを、溶融した錫／鉛合金のはんだ槽に浸漬して、ソルダレジストで被覆されていないランド部分にはんだを付着させるものである。しかし、単にはんだを付着させただけでは、付着するはんだ量が多すぎたり、はんだがつらら状になったり、ブリッジを形成したりするので、プリント回路ボードを引き上げる際に熱風を用いて余分のはんだを吹き飛ばして適度の量のはんだが残るようにしている。

【0003】しかし、熱風を用いて余分のはんだを吹き飛ばしているために、熱風の圧力によりはんだの厚みにバラツキができ、得られた表面処理済みプリント回路ボードは高密度化実装に適していない。また、溶融したはんだ槽に浸漬する際に、熱によりプリント回路ボードが損傷し、さらに、はんだに含有される鉛の有害性により環境汚染を引き起こす恐れがあり、労働衛生上も問題があり今後の使用は困難であるなどの問題があった。

【0004】このため、はんだレベラー処理に代わる方法として、プリフラックス処理、銅キレート処理、ニッケル—金めっき処理が主として行われている。プリフラックス処理は、その希釈剤としてキシレン等の溶剤を使用するため、可燃性であるなどの危険があると共に、人体への悪影響および大気汚染を招くこととなる。また、プリフラックス処理においては、スルーホール内にも塗布しなければならないので、設備費用がかかるという欠点もある。また、銅キレート処理では、高温はんだへの繰返し耐熱性に問題があるという欠点がある。また、ニッケル—金メッキ処理は高密度化、高機能化には必要な処理であるが、2種類のめっきを行うことによる処理工数の増加と、それに伴うコスト増、また、使用されるシアンに起因する廃水処理の問題がある。

【0005】また、上述の問題を有しない処理方法として、銀めっき処理により、プリント回路ボードの銅表面に銀を置換めっきすることにより析出させることが提案されている。しかし、プリント回路ボード上には、様々な形状、大きさ、分布状態で被めっき部分である銅が存在している。かかるプリント回路ボードを置換銀めっきする場合には、銀の析出速度はボード上で必ずしも一定ではなく、ボード上の銅部分の形状、大きさ、分布状態等により影響を受けることとなる。このため、ボード上には、銀の析出速度が大きい部分と、析出速度が小さい部分が生じることとなり、析出速度の小さい部分においては銀被膜が形成されないという事態も生じうる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、めっき液におけるめっき金属の析出速度を向上させ、さらに、

めっき液のpHが中性以上の範囲においても金属の析出を可能にする化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、めっき液におけるめっき金属の析出速度を向上させることにより、プリント回路ボードをはじめとする基体における、めっき金属の析出速度が小さい部分にも、十分な金属の析出を可能にする化合物を提供することを目的とする。より詳細には、プリント回路ボード上の被めっき部分である銅に銀を置換めっきする場合に、銀の析出を促進させる化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記金属析出促進化合物を含むめっき液、および、該めっき液を用いた置換めっき方法を提供し、プリント回路ボードのような基体を該めっき方法によりめっきすることにより、従来のめっき液を用いた置換めっき方法では得ることが困難であった、基体上の被めっき金属が全体的に、より均一にめっきされ、リフロー時の変色が低減される複合材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、1以上の窒素原子を有する水溶性の糖質、特に、該窒素原子の1以上が1以上のカチオン形成性基を形成している前記水溶性の糖質である、めっき液における金属析出促進化合物を提供し、さらに、該化合物をめっき液に添加して金属の析出を促進させる方法を提供する。また、本発明は、前記金属析出促進化合物および金属イオンを含むめっき液を提供し、該めっき液は、さらに錯化剤、抑制剤、めっき金属以外の金属イオンをさらに含むことが可能である。また、本発明は、前記めっき液を用いて、基体上の被めっき金属を置換めっきする方法を提供し、また、該方法により得られる複合材料を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の、めっき液における金属析出促進化合物は、1以上の窒素原子を有する水溶性の糖質である。本発明の金属析出促進化合物に含まれる窒素原子の数は1以上であれば任意の数であって良く、特に限定されるものではない。本発明の金属析出促進化合物においては、本発明の目的を達成できる限りにおいて、窒素原子は任意の状態で該化合物中に存在できる。本発明の金属析出促進化合物に含まれる窒素原子の少なくとも1つはカチオン形成性基を形成するのが好ましい。また、本発明の1態様としては、めっき液における金属析出促進化合物は、1以上のカチオン形成性基を有する水溶性の糖質である。本発明の金属析出促進化合物においては、カチオン形成性基は糖質中で、結合しうる任意の元素に結合して存在することができる。好ましくは、カチオン形成性基は、糖質のヒドロキシル基の酸素原子と結合して存在する。

【0009】本発明の金属析出促進化合物が有するカチオン形成性基とは、水溶液中で+に帯電しうる任意の基をいう。ここでの水溶液とは、任意のpHおよび任意の

ラビトール、ガラクトール、ソルビトール、イジトール、マンニトール等の糖アルコールである。多糖としては、2糖類であるパラチノース、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース、パラチトール、マルチトール、ラクチトール等、3糖類であるマルトトリオース、イソマルトトリオース、マルトトライトール、イソマルトトライトール等、4糖類であるマルテトラオース、イソマルテトラオース、マルテトライトール、マルテトライトール、イソマルテトライトール等、また、セルロース、デンプン、還元水飴糖、キチン、キシラン、およびこれらの誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましい多糖としては、一般的にオリゴ糖と呼ばれている2〜10糖、およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0013】本発明の金属析出促進化合物は、例えば、置換めっき、無電解めっき、電解めっき等のような、任意の公知のめっき処理に使用されるめっき液に添加されることができ、これらに限定されるものではない。本発明の金属析出促進化合物は、置換めっき処理に使用されるめっき液に添加されるのが好ましい。

【0014】本発明のめっき液は前記金属析出促進化合物、およびめっき処理により析出される金属を金属イオンとして含む水溶液である。本発明のめっき液を構成する水としては、本発明の目的を達成できるものであれば任意のグレードの水であって良く、例えば、蒸留水、純水、イオン交換水などが挙げられるがこれらに限定されない。また、本発明のめっき液には本発明の目的を達成できる範囲内において、有機溶媒を含むことができる。

【0015】本発明のめっき液にイオンの形態で含まれる金属としては、一般に、めっき処理によって基体上に析出可能な、任意の金属を使用することができ、例えば、銀、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガリウム、金、クロム、ゲルマニウム、コバルト、すず、セレン、タリウム、鉄、テルル、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウム、砒素、ビスマス、マンガン、ロジウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、銀、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、金、クロム、コバルト、すず、鉄、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウムであり、より好ましくは、銀、金、白金、ニッケルであり、さらにより好ましくは、銀である。

【0016】本発明のめっき液に含まれる前記金属元素は、イオンの形態で、めっき液中に溶解された状態で存在する。前記金属元素は、めっき液中で溶解しており、該めっき液で基体をめっき処理することにより、金属として析出するものであれば、任意の形態のイオンとして存在することができ、単独の金属イオンであっても良いし、錯化剤と結合した錯イオンとして存在していても良い。各金属イオンは、公知の金属めっき液で金属供給源として使用されている任意の物質をソースとすることが

でき、特に限定されるものではない。例えば、金属元素が銀の場合には、銀イオンのソースとなる物質としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、乳酸銀、安息香酸銀、亜硝酸銀、炭酸銀、チオシアン酸銀、リン酸銀、クエン酸銀等が挙げられるがこれらに限定されない。金属イオンのソースとなる化合物は1種類であっても良いし、2種類以上の化合物を混合して使用しても良い。

【0017】また、本発明のめっき液に含まれる金属イオンの量は被めっき金属の種類、望まれる金属被膜の厚さ、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、一般に、金属元素として0.001〜0.5モル/リットルの範囲で含まれる。好ましくは、0.002〜0.05モル/リットル、より好ましくは、0.003〜0.01モル/リットルである。めっき液中の金属元素含有量が、0.001モル/リットル未満であると、めっき反応が遅いか又はほとんど起こらず、0.5モル/リットルより大きくしても、それに見合う効果はほとんど得られないことが多く経済的ではなく、さらに浴が分解しやすくなる。

【0018】本発明のめっき液に含まれる、めっき液における金属析出促進化合物の量は、被めっき金属の種類、基体上での被めっき金属の面積および分布状態、望まれる金属被膜の厚さ、めっき条件等に応じて適宜選択されるが、一般に、糖質のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量が1:1000〜10:1のモル比の範囲となるように含まれる。好ましくは、めっき液に含まれる、糖質のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量のモル比は1:700〜5:1であり、より好ましくは、1:300〜1:1である。前記金属析出促進化合物のカチオン形成性基の総量と金属イオンの量のモル比が1:1000未満の場合には、不均一な金属析出を招くこととなり、基体上の被めっき金属の全てがめっきされないこととなる。前記モル比を10:1より大きくすると異常析出が生じ易くなる。

【0019】本発明の金属析出促進化合物は、1分子あたり1以上のカチオン形成性基を有し、1以上であれば任意の数のカチオン形成性基を分子中に有することができる。めっき液に添加される本発明の金属析出促進化合物のカチオン形成性基の総量を上述の範囲に調節するためには、1分子中のカチオン形成性基の数を変えることによって調節しても良いし、1分子中のカチオン形成性基の数はそのまま、該化合物の添加量を変えることによって調節しても良い。また、本発明の金属析出促進化合物は、カチオン形成性基を有しない糖と混合して使用されても良い。

【0020】本発明のめっき液は錯化剤を含むことができる。本発明のめっき液に使用可能な錯化剤としては、水溶性であって、めっき金属元素と可溶性錯体を形成するものであって、公知の金属めっき液で使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特

つき液のpHが中性付近よりも高くなると、金属の析出速度が低下するという問題が生じる。本発明のめっき液においては、本発明の金属析出促進化合物が金属析出速度を向上させるため、中性より高いpHの範囲においても、適切に金属を析出させることが可能となる。よって、本発明のめっき液のpHは一般にpH1.0～14.0であり、好ましくは、pH4.0～12.0であり、より好ましくは、pH6.0～12.0である。前記めっき液のpHの調整には、水溶性酸、水溶性塩基をはじめとするpH調整剤を使用することができ、pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、硫酸、亜硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、有機スルホン酸類、ホスホン酸類、カルボン酸類等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、本発明のめっき液には、めっき中のpHの変動を抑制するために、必要に応じて、pH安定剤を含有させることが出来る。使用可能なpH安定剤としては、例えば、リン酸塩、亜リン酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸類の塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のめっき液中に含まれるpH安定剤の量は、めっき液のpH、めっき液中に含まれる他の種々の化合物に応じて適宜設定される。

【0027】本発明の金属析出促進化合物は添加剤としてめっき液に添加されることができ、該添加剤は、めっき液に添加して使用される、水溶性錯化剤、水溶性抑制剤、pH調整剤、界面活性剤等からなる群から選択される薬剤の1以上をさらに含むことも可能である。

【0028】被めっき金属部分を有する基体を、本発明のめっき液で置換めっき処理することにより、基体上の被めっき金属の表面にめっき金属被膜が形成されることとなる。本発明のめっき液を用いた置換めっき方法において使用される基体は、めっき金属より卑な金属である任意の金属を被めっき部分として有することができる。該基体上の被めっき金属部分は、基体上に任意の大きさ、形状、分布状態で存在することができ、基体の一部分に被めっき金属が存在していても良いし、基体の全面が被めっき金属であってもよい。また、基体上の被めっき部分を構成する金属は、めっき金属よりも卑な金属であれば、単一の金属元素からなる金属であっても良いし、複数の金属元素からなる合金であっても良い。また、1つの基体上に、異なる金属元素からなる複数の被めっき部分が存在するものであっても良い。被めっき金属としては、例えば、銀、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、イリジウム、インジウム、カドミウム、ガリウム、クロム、ゲルマニウム、コバルト、すず、セレン、タリウム、鉄、テルル、銅、鉛、ニッケル、白金、パラジウム、砒素、ビスマス、マンガン、ロジウムの元素を含む金属、およびこれらの合金などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、本発明の基体上の被めっき金属として使用される金属は銅である。

【0029】本発明の基体は、被めっき金属を有している限りは、任意の形状であることができ、例えば、平板状、曲板状のような板状物、棒状物、球状物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、基体は溝、穴等の微細な加工が施されたものであっても良く、好ましくは、プリント回路ボード、ICカード用の基体、ITO基板、ICパッケージ用の基体などの電子部品であり、より好ましくは、基体はプリント回路ボードである。

【0030】本発明のめっき液による置換めっき処理は、基体上の被めっき金属を前記めっき液と接触させることにより行われる。基体上の被めっき金属と前記めっき液が接触するのであれば、任意の方法で処理することができ、好ましくは、基体をめっき液中に浸漬させることにより処理される。本発明のめっき液による置換めっき処理は、めっき温度（めっき液の液温）25～60℃、好ましくは35～50℃で行われる。めっき温度が25℃以下であると、めっき被膜の析出速度が遅いため生産性が悪くなり不経済であり、60℃を越えるとめっき液中の成分が分解する恐れがある。また、本発明におけるめっき処理時間は、望まれる金皮膜の厚さ、使用される金属基体等により適宜設定されることとなるが、一般に30秒から10分であり、好ましくは1～5分である。

【0031】本発明の置換めっき処理を行なう場合、めっき液の攪拌を行なうことは差し支えなく、あけ替え・過、循環・過を行なうこともでき、特に・過器でめっき液を循環・過することが好ましく、これによりめっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。

【0032】本発明のめっき液で基体を置換めっき処理する前の工程に、めっき液中の構成成分の希釈防止、および前処理工程からのコンタミ防止を目的として、めっき液中の金属イオン等の特定の成分を除いた液にプレディップする、プレディップ工程を導入してもよい。また、めっき処理により析出した金属の表面を光沢感のあるものにするために、置換めっき処理の前に、基体上の被めっき金属に光沢を付与するエッチング処理を行うこともできる。

【0033】本発明のめっき液を用いた置換めっき処理によって、基体上の被めっき金属部分が、めっき金属被膜で覆われた複合材料が形成されることとなる。該複合材料における、金属被膜が析出し難い部分の膜厚は0.01μm以上、好ましくは、0.02μm以上、より好ましくは、0.03μm以上である。本発明のめっき液を用いて置換めっき処理を行うと、めっき金属の析出速度が向上される。このため、基体上の場所によっては、めっき金属の析出速度が遅い部分のある、プリント回路ボードのような基体をめっき処理する場合でも、従来のめっき液で生じるような、めっき金属の析出のむら、不

ら5ヶ所を選び、それぞれ測定点1～5とした。上記実施例1～6または比較例1のめっき液を用いて、該基板に置換銀めっきを以下のプロセスを用いて行った。以下のプロセスの各処理は、めっき処理において通常使用される薬液を用いて行われた。

【0042】置換銀めっきプロセス

【表1】

めっきプロセス

処理	処理温度	処理時間
酸処理	40～45℃	2分
水洗	室温	2分
エアナイフ		
エッチング	室温	30秒
水洗	室温	2分
銀めっき液	45℃	3分
水洗	室温	3分
酸処理	30℃	1分
水洗	室温	1分
エアナイフ		

表2

実施例	銀被膜の膜厚(μm)					目視観察による 銀被膜の形成状態	リフローによる変色
	測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5		
実施例1	0.08	0.05	0.06	0.10	0.07	良好	変色なし
実施例2	0.08	0.08	0.08	0.12	0.08	良好	変色なし
実施例3	0.08	0.05	0.07	0.10	0.07	良好	変色なし
実施例4	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	良好	変色なし
実施例5	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	良好	変色なし
実施例6	0.06	0.07	0.07	0.13	0.19	良好	変色なし
比較例1	0.00	0.00	0.00	0.08	0.02	不良	変色あり

【0045】本発明のめっき液である実施例1～6のめっき液を用いた場合には、各測定点において銀被膜が形成されており、また、ボード全体を目視観察した場合に、ボード上の全ての銅部分に銀被膜の形成が認められた。本発明の金属析出促進化合物を含まない比較例1のめっき液においては銀被膜が形成されていない部分が存在し、これは目視によっても明らかであった。よって、本発明の金属析出促進化合物は、めっきにおいて金属の析出を向上させることが明らかとなった。また、置換めっきにおいて本発明のめっき液を使用することにより、プリント回路ボードの被めっき部分の全体をむらなくめっきすることが可能となった。さらに、本発明のめっき液を用いて形成された銀被膜は、リフロー処理によっても変色することはなかった。しかし、本発明の金属析出促進化合物を含まない比較例1のめっき液を用いて形成された銀被膜は、リフロー処理によって変色した。よって、本発明の金属析出促進化合物をめっき液に添加することにより、形成された金属被膜の加熱による酸化、変

【0043】めっき処理終了後、各測定点において析出した銀被膜の厚さを、蛍光X線膜厚計を使用して測定し、さらに、ボード全体における銀被膜の形成状態を目視で観察した。めっき処理により得られた銀被覆複合材料は図1に示される温度プロファイルでリフロー処理され、リフロー処理後の銀被膜の変色を目視観察した。これらの結果を表2に示す。表2における目視観察での「良好」とは、ボード上の銅の全体が銀被膜に覆われ、被めっき金属である銅の色が目視により観察されなかったことをいい、「不良」とは、部分的に被めっき金属である銅色が観察されたことをいう。

【0044】

【表2】

性を防止できることが明らかとなった。

【0046】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の金属析出促進化合物はめっき液に添加されることにより、従来のめっき処理において問題であった、金属析出速度の遅さに起因する、不十分なめっき金属の析出という問題点を改善し、また、本発明の金属析出促進化合物を含むめっき液を用いためっき処理により形成された金属被膜は、従来のめっき液を用いた場合に比べ、その後の加熱によっても変性、酸化し難いという有利な効果を可能にした。また、本発明の金属析出促進化合物を使用することにより、従来では、金属析出速度が小さく被膜形成が不十分になりがちであった、pHが中性以上の条件下でも、実用に耐える金属被膜の形成を可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明により製造された複合材料のリフロー条件を示すグラフである。